

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Docket No.: **645-167**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
PATENT OPERATIONS

In re Application of:)
)
 Naoyuki Goto) Group Art Unit: --
)
 Serial No.: 10/773,934) Examiner: --
)
 Filed: February 6, 2004)
)

For: **ULTRA LOW EXPANSION TRANSPARENT GLASS-CERAMICS**

New York, NY 10036
March 22, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

SIR:

In the matter of the above-identified application and under the provisions of 35

U.S.C. §119 Inventor(s) claim the benefit of the following prior applications:

Application(s) filed in : Japan
In the name of Applicant(s) : **Naoyuki Goto**
Application No(s). : 2003-327892
Filed : September 19, 2003

Pursuant to the Claim to Priority, Applicant(s) submit duly certified copy of
said foreign application.

Respectfully submitted,

James V. Costigan
Registration No. 25,669

HEDMAN & COSTIGAN, P.C.
1185 Avenue of the Americas
New York, NY 10036-2646
(212) 302-8989

I hereby certify that this correspondence is being
deposited with the United States Postal Service
as first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

on : March 22, 2004

James V. Costigan, Registration No. 25,669

10/773,934

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

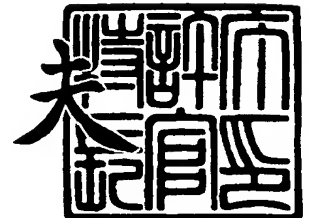
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 7 8 9 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 2 7 8 9 2]

出 願 人 株 式 会 社 オ ハ ラ
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 4 0 6 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 F460
【提出日】 平成15年 9月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C03C 10/14
C03C 3/097
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内
 【氏名】 後藤直雪
【特許出願人】
 【識別番号】 000128784
 【氏名又は名称】 株式会社オハラ
 【代表者】 油谷 純正
【代理人】
 【識別番号】 100070747
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂本 徹
【選任した代理人】
 【識別番号】 100104329
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 原田 卓治
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 035024
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

0℃～50℃の温度範囲において、平均線膨張係数が $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内ならびに $\Delta L/L$ の最大値－最小値が 10×10^{-7} 以内の範囲であり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 を含有し、その合計量が質量百分率で86.0～89.0%であることを特徴とするガラスセラミックス。

【請求項 2】

P_2O_5 と SiO_2 、 Al_2O_3 の比が

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.1230～0.1450

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.270～0.330

であることを特徴とする請求項 1 に記載のガラスセラミックス。

【請求項 3】

0℃～50℃の温度範囲において、平均線膨張係数が $0.0 \pm 0.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内ならびに $\Delta L/L$ の最大値－最小値が 8×10^{-7} 以内の範囲であり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 を含有し、その合計量が質量百分率で86.0～89.0%であることを特徴とするガラスセラミックス。

【請求項 4】

P_2O_5 と SiO_2 、 Al_2O_3 の比が

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 0.1230～0.1450

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.270～0.330

であることを特徴とする請求項 3 に記載のガラスセラミックス。

【請求項 5】

研磨後の表面粗度 R_a (算術平均粗さ) が 3 Å 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項 6】

析出結晶相の平均結晶粒子径が 50 nm～90 nm の範囲であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項 7】

主結晶相として β -石英 (β - SiO_2)、および/または β -石英固溶体 (β - SiO_2 固溶体) を含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項 8】

PbO 、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 成分を含有しないことを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項 9】

質量百分率で、

SiO_2 53～57%

P_2O_5 7.0～8.5%

Al_2O_3 23～26%

の範囲の各成分を含有しながらも、 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 を実質的に含まない原ガラスを結晶化熱処理することにより得られ、主結晶相として β -石英 (β - SiO_2)、および/または β -石英固溶体 (β - SiO_2 固溶体) を含むことを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項 10】

質量百分率で、 Li_2O 成分を 3.5～4.5% の範囲で含有する請求項 9 に記載のガラスセラミックス。

【請求項 11】

質量百分率で、

MgO 0.5～1.5% および/または

ZnO 0.1～1.5% および/または

CaO	0.5～1.5%および／または
BaO	0.5～1.5%および／または
TiO ₂	1.5～3.0%および／または
ZrO ₂	1.0～3.0%および／または
As ₂ O ₃	0.5～1.0%

の範囲の各成分を含有することを特徴とする、請求項 10 に記載のガラスセラミックス。

【請求項 12】

結晶化熱処理最高温度が 750℃～800℃であることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載のガラスセラミックス。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いたリソグラフィー用マスク。

【請求項 14】

請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いたリソグラフィー用光学系反射ミラー。

【請求項 15】

請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いたリソグラフィー用ウエハーステージまたはレチクルステージ。

【請求項 16】

請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いた精密品用部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】極低膨張透明ガラスセラミックス

【技術分野】

【0001】

本発明は、極低膨張特性、表面の超平滑性、または高剛性等が厳しく要求される各種精密部材として幅広い用途に使用でき、特に次世代半導体製造装置の各種構成部材として好適な結晶化ガラスに関するものである。

【0002】

ここで、本明細書において「 $\Delta L/L$ の最大値－最小値」とは、 0°C の時のガラスセラミックスの長さ L 、当該ガラスセラミックスの任意の温度における長さの変化量を ΔL とし、その任意の温度範囲における、 $\Delta L/L$ の値の最大値と最小値の差を示すものである。

【0003】

本明細書において、極低膨張特性とは、 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、平均線膨張係数(α)が $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内ならびに $\Delta L/L$ の最大値－最小値が 10×10^{-7} 以内の範囲、好ましくは平均線膨張係数が $0.0 \pm 0.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以内、ならびに $\Delta L/L$ の最大値－最小値が 8×10^{-7} 以内の範囲の値であることをいう。

【0004】

本明細書において、主結晶相とは、析出比が比較的大きい結晶相全てを指す。すなわち、X線回折におけるX線チャート（縦軸はX線回折強度、横軸は回折角度）において、もっとも析出割合の多い結晶相のメインピーク（最も高いピーク）のX線回折強度を100とした場合、各析出相のメインピーク（各結晶相における最も高いピーク）のX線回折強度の比（以下、X線強度比という）が、30以上あるもの全てを主結晶相という。なお、主結晶相以外の結晶のX線強度比は20未満が好ましく、更に好ましくは10未満、最も好ましくは5未満である。

【背景技術】

【0005】

近年、半導体製造装置におけるリソグラフィ技術は、半導体回路の更なる高密度集積に伴う露光線幅の縮小の開発が活発になされており、例えば次世代技術として、光学方式では、波長 $0.248 \mu\text{m}$ のKrFレーザー光、波長 $0.193 \mu\text{m}$ のArFレーザー光、波長 $0.157 \mu\text{m}$ のF₂レーザー光を用いる技術の開発が盛んに行われており、さらに微細な半導体回路を実現すべく電子線EPL（Electro Projection Lithography＝電子ビーム投影露光）を用いた可変形波長方式の開発や波長 $0.0134 \mu\text{m}$ の極端紫外線を用いたEUV（Extremely Ultra Violet）方式の技術開発がおこなわれている。

【0006】

これら半導体製造における次世代リソグラフィ技術に用いられる構成部材には熱的寸法安定性、強度、熱的耐久性、化学的安定性が求められ、特に熱的寸法安定性に必要とされる極低膨張特性が求められている。

【0007】

従来の半導体製造装置に使用されている部材には、Si材料やSiO₂材料があるが、Si材料ではその平均線膨張係数が $\alpha = 30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と高膨張であり、比較的低膨張であるSiO₂材料でも $\alpha = 5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と高精度化に必要とする極低膨張特性にはほど遠く、次世代リソグラフィ技術への適用は困難である。

【0008】

また、これらの部材の問題点を解消する材料として、一般的な透明結晶化ガラスや気相合成（CVD＝Chemical Vapor Deposition）にて製造されるSiO₂-TiO₂系ガラス材料があるが、この場合、CVD法を用いて作製される材料は積層によって一方向へ生じる脈理状の欠陥を避けることができなく、得られる材料の平均線膨張係数も異方性を持ってしまい熱的寸法安定性に問題を有している。

【0009】

石英ガラスや SiO_2 - TiO_2 系ガラス材料に対して、一般的な透明結晶化ガラスでは、種々の低膨張特性を実現させた SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 系透明結晶化ガラスが知られており、例えば、特許文献1や特許文献2には、 TiO_2 、 ZrO_2 成分を核形成材として、任意に P_2O_5 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 成分を添加し得るガラスセラミックスが開示されている。しかし、このガラスセラミックスの平均線膨張係数は $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で $1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と大きく、本発明で議論する高精度の極低膨張特性を議論していない。

【0010】

また、特許文献3には、 TiO_2 、 ZrO_2 成分を核形成材とした、ガラスセラミックスが開示されている。このガラスセラミックスの平均線膨張係数も $\alpha = 0 \pm 5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ と広範囲であり本発明で議論する高精度の極低膨張特性を議論していない。

【特許文献1】特公平3-77137公報

【特許文献2】米国特許4851372号明細書

【特許文献3】特許第2668057号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

次世代の半導体製造装置におけるリソグラフィ技術に用いる各種部材には、集積回路の線幅の縮小と高精度化に対し、以下のような特性が望まれている。

【0012】

- (1) 極低膨張特性を有すること。
- (2) 研磨して成る表面粗さが超平滑であること。
- (3) 平滑性を実現させる為、材料中の平均結晶粒子径は微細であること。
- (4) 熱的な影響や振動等の影響が最小限であること。
- (5) 各種成膜、洗浄等の工程において汚染の原因となる Na_2O 、 K_2O 成分を含有しないこと。

【0013】

本発明の目的は、従来技術に見られる諸欠点を解消しつつ、前記の要求特性を備える、すなわち次世代LSI用リソグラフィ技術に対応し得る、極低膨張特性と超平滑表面を兼ね備えたガラスセラミックス、それを用いたマスク、光学系反射ミラー、ウエハーステージ、レチクルステージ等の半導体製造装置構成部材、あるいは各種精密品用部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意試験研究を重ねた結果、特定の範囲のガラス組成と特定の主結晶相を有するガラスセラミックスにおいて、 $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲において平均線膨張係数が $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以内、ならびに $\Delta L/L$ の最大値 - 最小値が 10×10^{-7} 以内であるガラスセラミックス、より好ましくは平均結晶粒子径が $50\text{nm} \sim 90\text{nm}$ の微細な結晶粒子であり、研磨後の表面粗度 R_a が 3\AA 以下と超平滑性を有し、各種成膜工程で問題となる PbO 、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 成分イオンの拡散が無いことを兼ね備えた、従来のガラスセラミックスよりも一段と有利な、極低膨張透明ガラスセラミックスが得られることを見出し、本発明に至った。

【0015】

すなわち、請求項1に記載の発明は、 $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲において、平均線膨張係数が $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以内ならびに $\Delta L/L$ の最大値 - 最小値が 10×10^{-7} 以内の範囲であり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 を含有し、その合計量が質量百分率で $86.0 \sim 89.0\%$ であることを特徴とするガラスセラミックスであり、

【0016】

請求項2に記載の発明は、 P_2O_5 と SiO_2 、 Al_2O_3 の比が

$\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

$0.1230 \sim 0.1450$

P_2O_5/Al_2O_3 0.270~0.330

であることを特徴とする請求項1に記載のガラスセラミックスであり、

【0017】

請求項3に記載の発明は、 $0^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ の温度範囲において、平均線膨張係数が $0.0 \pm 0.1 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以内ならびに $\Delta L/L$ の最大値-最小値が 8×10^{-7} 以内の範囲であり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 を含有し、その合計量が質量百分率で86.0~89.0%であることを特徴とするガラスセラミックスであり、

【0018】

請求項4に記載の発明は、 P_2O_5 と SiO_2 、 Al_2O_3 の比が

P_2O_5/SiO_2 0.1230~0.1450

P_2O_5/Al_2O_3 0.270~0.330

であることを特徴とする請求項3に記載のガラスセラミックスであり、

【0019】

請求項5に記載の発明は、研磨後の表面粗度 R_a （算術平均粗さ）が 3 \AA 以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のガラスセラミックスであり、

【0020】

請求項6に記載の発明は、析出結晶相の平均結晶粒子径が $50 \text{ nm} \sim 90 \text{ nm}$ の範囲であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載のガラスセラミックスであり、

【0021】

請求項7に記載の発明は、主結晶相として β -石英（ $\beta-SiO_2$ ）、および／または β -石英固溶体（ $\beta-SiO_2$ 固溶体）を含むことを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のガラスセラミックスであり、

【0022】

請求項8に記載の発明は、 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 成分を含有しないことを特徴とする、請求項1~7のいずれかに記載のガラスセラミックスであり、

【0023】

請求項9に記載の発明は、質量百分率で、

SiO_2 53~57%

P_2O_5 7.0~8.5%

Al_2O_3 23~26%

の範囲の各成分を含有しながらも、 PbO 、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 を実質的に含まない原ガラスを結晶化熱処理することにより得られ、主結晶相として β -石英（ $\beta-SiO_2$ ）、および／または β -石英固溶体（ $\beta-SiO_2$ 固溶体）を含むことを特徴とする、請求項1~8のいずれかに記載のガラスセラミックスであり、

【0024】

請求項10に記載の発明は、質量百分率で、 Li_2O 成分を3.5~4.5%の範囲で含有する請求項9に記載のガラスセラミックスであり、

【0025】

請求項11に記載の発明は、質量百分率で、

MgO 0.5~1.5%および／または

ZnO 0.1~1.5%および／または

CaO 0.5~1.5%および／または

BaO 0.5~1.5%および／または

TiO_2 1.5~3.0%および／または

ZrO_2 1.0~3.0%および／または

As_2O_3 0.5~1.0%

の範囲の各成分を含有することを特徴とする、請求項10に記載のガラスセラミックスであり、

【0026】

請求項12に記載の発明は、結晶化熱処理最高温度が $750^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ であることを

特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載のガラスセラミックスであり、

【0027】

請求項 13 に記載の発明は、請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いたリソグラフィ用マスクであり、

【0028】

請求項 14 に記載の発明は、請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いたリソグラフィ用光学系反射ミラーであり、

【0029】

請求項 15 に記載の発明は、請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いたリソグラフィ用ウエハステージまたはレチクルステージであり、

【0030】

請求項 16 に記載の発明は、請求項 1～12 のいずれかに記載のガラスセラミックスを用いた精密品用部材である。

【発明の効果】

【0031】

本発明は、高温成膜、多層膜による応力に対応する機械的特性、高温アニーリングも可能な高耐熱性特性、高精度化を可能とする基板表面の超平滑性、高温成膜もしくは高温アニーリング時における基板材からのアルカリ成分の低溶出特性、良好な光線の透過性、極低膨張特性を有し、各種超精密部材、半導体部材、構造材料の高度化を実現する、優れた極低膨張透明ガラスセラミックス材料、またはそれを利用した半導体製造装置構成部品、精密部材である。

【0032】

更に、従来に比較して本発明のガラスセラミックスは比較的低温で原ガラスを熔融して製造することができ、さらに結晶化の熱処理温度も 800℃以下の低温であり、低コストで製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明のガラスセラミックの熱的性質、物理特性、主結晶相および粒径、表面特性、組成範囲等について、前記の様に限定した理由を以下に述べる。

【0034】

まず、平均線膨張係数についてであるが、前述のように各種半導体製造装置や超精密部材分野では、高精度化に対応し得る材料の熱膨張特性が要求される。これにより 0～50℃の温度範囲における平均線膨張係数を $\alpha = 0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下ならびに $\Delta L / L$ の最大値－最小値が 10×10^{-7} 以内の範囲とする事が好ましい。より好ましくは、 $\alpha = 0.0 \pm 0.1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下ならびに $\Delta L / L$ の最大値－最小値が 8×10^{-7} 以内である。

【0035】

次に研磨後の表面粗度ならびに析出結晶径についてであるが、前述のように各種半導体製造装置や超精密部材分野では、高精度化に対応し得る基板表面の平滑性を保つために、平均結晶粒子径と表面粗度の関係は重要である。それゆえ研磨後の表面粗度 R_a は 3 Å 以下が好ましく、2 Å 以下がより好ましい。更にこの平滑性を容易に得るためには材料の析出結晶の平均結晶粒子径は必然的に 90 nm 以下が好ましく、より好ましくは 80 nm 以下である。一方で、ガラスセラミックスの機械的強度を所望のものとするために平均結晶粒子径は 50 nm 以上が好ましく、より好ましくは 60 nm 以上である。

【0036】

次いで析出した主結晶相についてであるが、これは平均線膨張係数を左右する重要な要因である。本発明のガラスセラミックスは、負の平均線膨張係数を有する主結晶相を析出させ、全体としての平均線膨張係数を所望の範囲としている。この目的を実現するための主結晶相には、 β -石英 (β -SiO₂)、 β -石英固溶体 (β -SiO₂固溶体) を含有するのが好ましい。なお、本明細書において、 β -石英固溶体とは β -石英に Si およ

びO以外の元素が侵入したもの (interstitial) および／または置換したもの (substitutional) を指す。特に本願ガラスセラミックスにおいては、 Si^{+4} 原子が Al^{+3} と置換され Li^{+} 、 Mg^{+2} 、 Zn^{+2} 原子が添加され平衡を保つ結晶体である事が好ましい。

【0037】

以下各成分を上記範囲に限定した理由について説明する。なお、各成分の組成は質量%で示す。

SiO_2 成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶相として析出する上記結晶を生成するきわめて重要な成分であるが、その量が53%以上であると、得られたガラスセラミックスの析出結晶が安定し組織が粗大化しにくく、結果的に機械的強度が向上し、研磨して得られる表面粗度も小さくなる。また、57%以下であると原ガラスの溶融・成形性が容易であり、均質性が向上する。前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は54%が好ましく、54.5%がより好ましい。また、成分量の上限は56%が好ましく、55.8%がより好ましい。

【0038】

P_2O_5 成分は、 SiO_2 成分と共存させることにより、原ガラスの溶融・清澄性を向上させる効果と、熱処理結晶化後の熱膨張を所望の値に安定化させる効果を有する。本願のガラスセラミックスにおいては P_2O_5 成分の量が7.0%以上であると前記の効果が飛躍的に向上し、また8.5%以下であると、原ガラスの耐失透性が良く、耐失透性の低下が原因となって結晶化段階でガラスセラミックスの組織が粗大化することがなくなり、機械的強度が向上する。前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は7.3%が好ましく、7.4%がより好ましい。また、成分量の上限は7.9%が好ましく、7.7%がより好ましい。

【0039】

Al_2O_3 成分は、その量が23%以上26%以下であると原ガラスの溶融が容易となり、そのため、得られるガラスセラミックスの均質性が向上し、更にガラスセラミックスの化学的耐久性も良好なものとなる。また、26%以下であると原ガラスの耐失透性が向上し、耐失透性の低下が原因となって結晶化段階でガラスセラミックスの組織が粗大化することがなくなり、機械的強度が向上する。

前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は24%が好ましく、24.2%がより好ましい。また、成分量の上限は25%が好ましく、24.7%がより好ましい。

【0040】

更に $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 86.0 \sim 89.0\%$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2 = 0.1230 \sim 0.1450$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.270 \sim 0.330$ 、

であると、0℃～50℃の温度範囲において、低膨張特性を著しく向上させ、極低膨張特性を得ることができる。より容易に前記効果を得るには、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ の含有量の下限は86.5%が好ましく、86.7%がより好ましい。 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ の下限は0.1310が好ましく、0.1320がより好ましい。 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の下限は0.290が好ましく、0.300がより好ましい。また、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ の含有量の上限は88.0%が好ましく、87.8%がより好ましい。 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{SiO}_2$ の上限は0.1420が好ましく、0.1400がより好ましい。 $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の上限は0.320が好ましい。

【0041】

Li_2O 、 MgO 、 ZnO の3成分は、 β -石英固溶体の構成要素である重要な成分であるが、これらの3成分は、前記組成範囲の限定された SiO_2 成分および P_2O_5 成分との共存により、ガラスセラミックスの低膨張特性向上や高温時のたわみ量を低減させ、更に原ガラスの溶融性、清澄性を著しく向上させる重要な成分である。

【0042】

Li_2O 成分は、その量が3.5%以上であると前記効果が飛躍的に向上し、また、原ガラスの溶融性が向上することにより均質性が向上し、さらに目的とする結晶相の析出が飛躍的に向上する。また4.5%以下であると低膨張特性が飛躍的に向上し、極低膨張特

性を容易に得ることができ、原ガラスの耐失透性がより向上し、耐失透性の低下に起因する結晶化段階後のガラスセラミックス中の析出結晶の粗大化を抑制し、機械的強度が向上する。前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は3.8%が好ましく、3.9%がより好ましい。また、成分量の上限は4.1%が好ましい。

【0043】

MgO成分は、その量が0.5%以上であると前記効果が飛躍的に向上し、また1.5%以下であると低膨張特性が飛躍的に向上し、極低膨張特性を得ることができる。前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は0.6%が好ましく、0.7%がより好ましい。また、成分量の上限は1.4%が好ましく、1.3%がより好ましい。

【0044】

ZnO成分は、その量が0.1%以上であると前記効果が飛躍的に向上し、また1.5%以下であると低膨張特性が飛躍的に向上し、極低膨張特性を容易に得ることができ、原ガラスの耐失透性がより向上し、耐失透性の低下に起因する結晶化段階後のガラスセラミックス中の析出結晶の粗大化を抑制し、機械的強度が向上する。前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は0.2%が好ましく、0.3%がより好ましい、また、成分量の上限は1.2%が好ましく、0.9%がより好ましい。

【0045】

CaO、BaOの2成分は、基本的にガラス中に析出した結晶以外のガラスマトリックスとして残存するものであり、極低膨張特性および溶融性改善の効果に対して、結晶相とガラスマトリックス相の微調整成分として重要である。

【0046】

CaO成分は、その量が0.5%以上で溶融清澄効果が顕著に得られ、1.5%以下であると低膨張特性が飛躍的に向上し、極低膨張特性を容易に得ることができ、原ガラスの耐失透性がより向上し、耐失透性の低下に起因する結晶化段階後のガラスセラミックス中の析出結晶の粗大化を抑制し、機械的強度が向上する。前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は0.6%が好ましく、0.7%がより好ましい。また、成分量の上限は1.4%が好ましく、1.3%がより好ましい。

【0047】

BaO成分は、その量が0.5%以上1.5%以下であると低膨張特性が飛躍的に向上し、極低膨張特性を容易に得ることができ、原ガラスの耐失透性がより向上し、耐失透性の低下に起因する結晶化段階後のガラスセラミックス中の析出結晶の粗大化を抑制し、機械的強度が向上する。前記効果をより容易に得るには、成分量の下限は0.6%が好ましく、0.7%がより好ましい。また、成分量の上限は1.4%が好ましく、1.3%がより好ましい。

【0048】

TiO₂およびZrO₂成分は、いずれも結晶核形成剤として不可欠である。これらの量がそれぞれTiO₂1.5%、ZrO₂1.0%以上であると目的とする結晶相の析出が可能となる。またそれぞれ3%以下であると不溶物の発生が無くなって原ガラスの溶融性が良好となり均質性が向上する。前記効果をより容易に得るには、TiO₂の成分量の下限は1.7%が好ましく、1.9%がより好ましい。ZrO₂の成分量の下限は1.3%が好ましく、1.6%がより好ましい。また、TiO₂の成分量の上限は、2.9%が好ましく、2.8%がより好ましい。ZrO₂の成分量の上限は2.7%が好ましく、2.4%がより好ましい。

【0049】

As₂O₃成分は、均質な製品を得るためガラス溶融の際の清澄剤として添加し得る。その効果を得るには成分量が0.5%以上1.0%以下の範囲が良い。

【0050】

尚、上記成分の他に特性の微調整等を目的として、本発明のガラスセラミックスの特性を損なわない範囲で、SrO、B₂O₃、F₂、La₂O₃、Bi₂O₃、WO₃、Y₂O₃、Gd₂O₃、SnO₂成分を1種または2種以上の合計量で2%以下、他にもCoO、NiO、

MnO₂、Fe₂O₃、Cr₂O₃等の着色成分を1種または2種以上の合計量で2%以下まで、それぞれ添加し得る。しかし、本発明のガラスセラミックスを高い光線透過率が求められる用途に用いる場合には、前記着色成分は含まない事が好ましい。

【0051】

本発明のガラスセラミックスにおいては、負の平均線膨張係数を有する主結晶相を析出させ、正の平均線膨張係数を有するガラスマトリックス相と相まって、全体として極低膨張特性を実現している。このためには正の平均線膨張係数を有する結晶相、すなわち、二珪酸リチウム、珪酸リチウム、 α -石英、 α -クリストバライト、 α -トリジマイト、Zn-ペタライトをはじめとするペタライト、ウォラストナイト、フォルステライト、ディオプサイト、ネフェリン、クリノエンスタタイト、アノーサイト、セルシアン、ゲーレンナイト、フェルスパー、ウイレマイト、ムライト、コランダム、ランキナイト、ラルナイトおよびこれらの固溶体等を含まないことが好ましく、これらに加えて、良好な機械的強度を維持するためには、Hf-タングステン酸塩やZr-タングステン酸塩をはじめとするタングステン酸塩、チタン酸マグネシウムやチタン酸バリウムやチタン酸マンガンをはじめとするチタン酸塩、ムライト、3ケイ酸2バリウム、Al₂O₃・5SiO₂およびこれらの固溶体等も含まないことが好ましい。

【0052】

また、本発明のガラスセラミックスの熱伝導率、ヤング率は、次世代の半導体製造装置におけるリソグラフィ技術に対応すべく、以下の値であることが好ましい。熱伝導率は成膜工程や電子線照射にて発熱する材料を速やかに放熱する必要があるため、1.0~2.0 W/(m・K)の範囲が好ましく、さらに好ましくは下限が1.5 W/(m・K)および/または上限が1.9 W/(m・K)である。またヤング率については精密部材として使用される場合、軽量化加工や超精密研磨、微細加工における微小欠陥の防止、同時に各種振動等の外部要因による悪影響の低減に対しても重要なものであり、ヤング率は85~95 GPaの範囲が好ましい。さらに好ましくは下限が90 GPaおよび/または上限が94 GPaである。

【0053】

次に、本発明による極低膨張透明のガラスセラミックスは以下の方法により製造する。まずガラス原料を秤量、調合し、坩堝などに入れ、約1500℃~1600℃で溶融し、原ガラスを得る。

【0054】

前述のように原ガラスを熔解した後、金型に鋳込む、および/または熱間成形等の操作により、所望の形状に成形し徐冷する。

【0055】

次に、ガラスセラミックとするための熱処理を行う。まず、650℃~750℃の温度、好ましくは下限が680℃および/または上限が720℃の温度で保持し、核形成を促す。

【0056】

核形成後、750℃~800℃の温度で結晶化する。この温度が750℃より低いと主結晶相が十分に成長し難く、800℃より高いと原ガラスが軟化変形もしくは再熔解し易くなるため望ましくない。好ましくは下限が770℃および/または上限が790℃の温度で結晶化する。

【0057】

さらに前記マスク、光学系反射ミラー、ウエハーステージ、レチクルステージ、精密品用部材は、前記ガラスセラミックスを所望の形状に加工し、必要に応じてラッピング、研磨、膜付け等の加工をすることにより得られる。

【実施例1】

【0058】

次に本発明の好適な実施例について説明する。表1~表2は本発明の極低膨張透明ガラスセラミックスの実施組成例(No.1~No.7)および比較例1、2として、従来のLi₂

O-Al₂O₃-SiO₂系低膨張ガラスセラミックをそれぞれ、結晶化熱処理最高温度、平均結晶粒子径、研磨後の表面粗度(Ra)、0℃～50℃における平均線膨張係数および $\Delta L/L$ の最大値-最小値とともに示したものである。なお、各実施例および比較例の組成は質量%で表した。また、図1には、実施例1、2、5、7の熱膨張曲線(0℃～50℃における $\Delta L/L$ 曲線)を示し、図2には、実施例1、比較例1、2の熱膨張曲線を示した。また、透過電子顕微鏡(TEM)による微細構造の観察として図3には実施例1、図4には比較例1を示した。本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0059】

【表1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	55.00	55.50	55.50	55.50	55.50
P ₂ O ₅	7.60	7.50	7.60	7.55	7.60
Al ₂ O ₃	24.40	24.50	24.40	24.45	24.40
Li ₂ O	4.00	3.95	3.95	3.95	3.97
MgO	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ZnO	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
CaO	1.00	1.05	1.05	1.05	1.03
BaO	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TiO ₂	2.50	2.30	2.30	2.30	2.30
ZrO ₂	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
As ₂ O ₃	1.00	0.70	0.70	0.70	0.7
P ₂ O ₅ /SiO ₂	0.1382	0.1351	0.1369	0.1360	0.1369
P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.311	0.306	0.311	0.309	0.311
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	87.00	87.50	87.50	87.5	87.5
結晶化最高温度(℃)	780	770	770	780	785
平均結晶粒子径(nm)	50	70	70	60	50
表面粗度(Ra Å)	1.0	1.5	1.3	1.1	1.5
平均線膨張係数(10 ⁻⁷ /℃) (0℃～50℃)	0.02	0.04	0.03	-0.02	0.06
$\Delta L/L$ (Max-Min)(10 ⁻⁷) (0℃～50℃)	2.1	2.8	7.8	6.2	2.2

【0060】

【表 2】

	実 施 例		比較例	
	6	7	1	2
SiO ₂	55.50	55.50	53.00	55.00
P ₂ O ₅	7.35	7.50	8.00	8.00
Al ₂ O ₃	24.65	24.50	23.50	24.00
Li ₂ O	3.95	3.95	3.80	4.00
MgO	1.00	1.00	Na ₂ O 0.70	1.00
ZnO	0.50	0.50	1.80	0.50
CaO	1.05	1.00	2.00	1.00
BaO	1.00	1.05	2.50	1.00
TiO ₂	2.30	2.30	2.30	2.50
ZrO ₂	2.00	2.00	1.40	2.00
As ₂ O ₃	0.70	0.70	0.80	1.00
P ₂ O ₅ /SiO ₂	0.1324	0.1351	0.1509	0.1455
P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.298	0.306	0.340	0.333
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	87.5	87.5	84.5	87.0
結晶化最高温度(℃)	780	785	850	800
平均結晶粒子径 (nm)	80	90	110	120
表面粗度(Ra)	2.0	2.5	7	6
平均線膨張係数(10 ⁻⁷ /℃) (0℃~50℃)	0.08	0.04	-0.23	0.25
ΔL/L(Max-Min) (10 ⁻⁷) (0℃~50℃)	3.8	1.1	10.3	10.1

比較例 1：特許文献 1、特許文献 2 の実施例 4

比較例 2：特許文献 3 の実施例 7

【0061】

本発明の上記実施例のガラスは、いずれも酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の原料を混合し、これを通常の溶解装置を用いて約 1450～1550℃の温度で溶解し攪拌均質化した後、成形、冷却しガラス成形体を得た。その後これを 650～750℃で約 1～12 時間熱処理して結晶核形成後、750～785℃で約 1～12 時間熱処理結晶化して、所望のガラスセラミックを得た。次いで上記ガラスセラミックをラッピング・研磨し仕上げた。

表面粗度 (Ra) は日本ビーコ (株) 製 NanoScope 3A D3000 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定した。

平均線膨張係数はフィゾー干渉式精密膨張率測定装置を用いて測定した。

測定試料の形状は直径 30 mm、長さ約 27 mm の円柱状である。

測定方法として、この試料の両端に光学平面板を接触させ、HeNe レーザによる干渉縞が観察できるようにし、温度コントロール可能な炉に入れる。次に測定試料の温度を変化させ、干渉縞の変化を観察することによって、温度による測定試料長さの変化量を測定する。実際の測定では、測定試料を上昇温度、下降温度の 2 条件で測定し、この 2 条件の測定試料長さ変化量の平均を ΔL とする。

平均線膨張係数の算出方法として、平均線膨張係数 α、測定温度範囲 ΔT、試料長さを L とすると、以下の式より平均線膨張係数 α (1/℃) が求められる。

$$\alpha = (\Delta L / L) / \Delta T$$

【0062】

表 1、2、図 1、2、3、4、に示されるとおり、本発明の極低膨張透明ガラスセラミックスは、限定された組成比において、結晶化温度が 785℃以下であり、結晶粒子径も 90 nm 以下と微細であり、研磨して成る表面粗度 Ra も 2.5 オングストローム以下と平滑性に優れている。また、熱膨張特性も 0℃～50℃における平均線膨張係数が 0 ± 0

．1以下であると同時に、 $\Delta L/L$ の最大値－最小値が 7.8×10^{-7} 以下と極低膨張特性を示すものである。

【0063】

尚、本発明にて実施された極低膨張透明ガラスセラミックスは、熱伝導率が $1.6 \sim 1.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、ヤング率が $90 \sim 93 \text{ GPa}$ 以内であった。さらに光線透過率は、 5 mm t サンプルによる80%透過波長は比較例1が 430 nm 、比較例2が 425 nm であるところ、本発明の実施例は $395 \sim 415 \text{ nm}$ であり、従来のものより優れている。

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明の活用例として、前記のごとくのリソグラフィー用マスク、光学系反射ミラー、ウェハーステージ、レチクルステージ等の半導体製造装置部材、液晶露光装置用部材、大型反射鏡部材、あるいは標準尺・原器用部材、検査装置等の各種精密部材へ活用することができる。また、本発明のガラスセラミックスは透明性が高いため、光フィルター用の基板、リソグラフィー用の透過型マスク等高い光線透過率を求められる用途にも使用できる。その他、あらゆる部材への用途において本発明のガラスセラミックスの持つ機械的強度により、効果的に軽量化加工を施すこともできる。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】 実施例1、2、5、7の $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ における $\Delta L/L$ 曲線である。

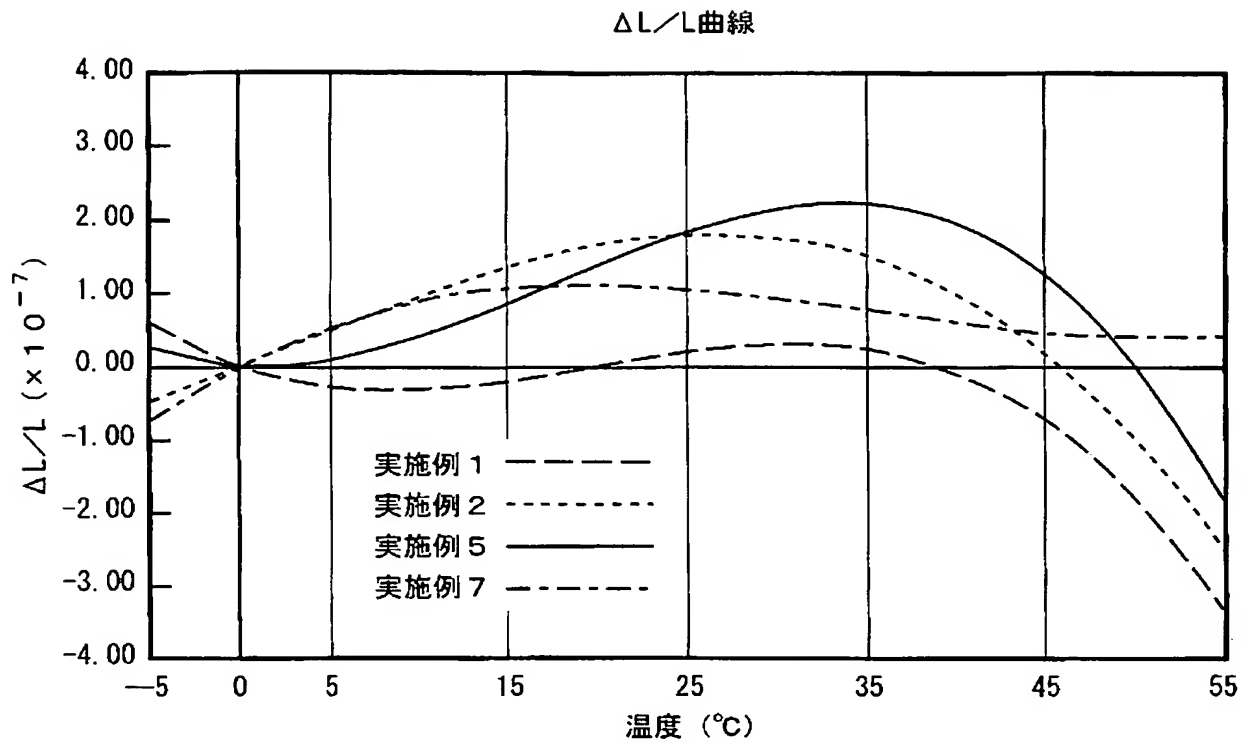
【図2】 実施例1、比較例1、2の $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ における $\Delta L/L$ 曲線である。

【図3】 実施例1の透過電子顕微鏡による微細構造の観察像である。

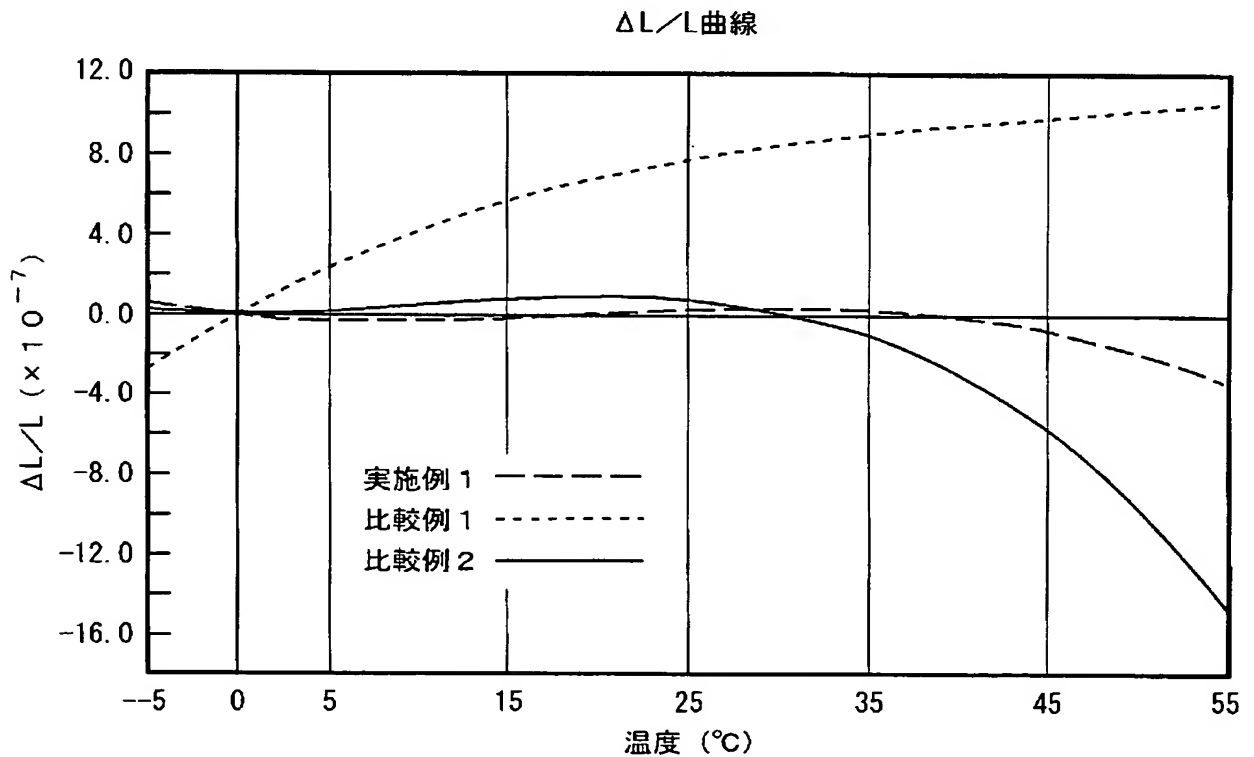
【図4】 比較例1の透過電子顕微鏡による微細構造の観察像である。

【書類名】 図面

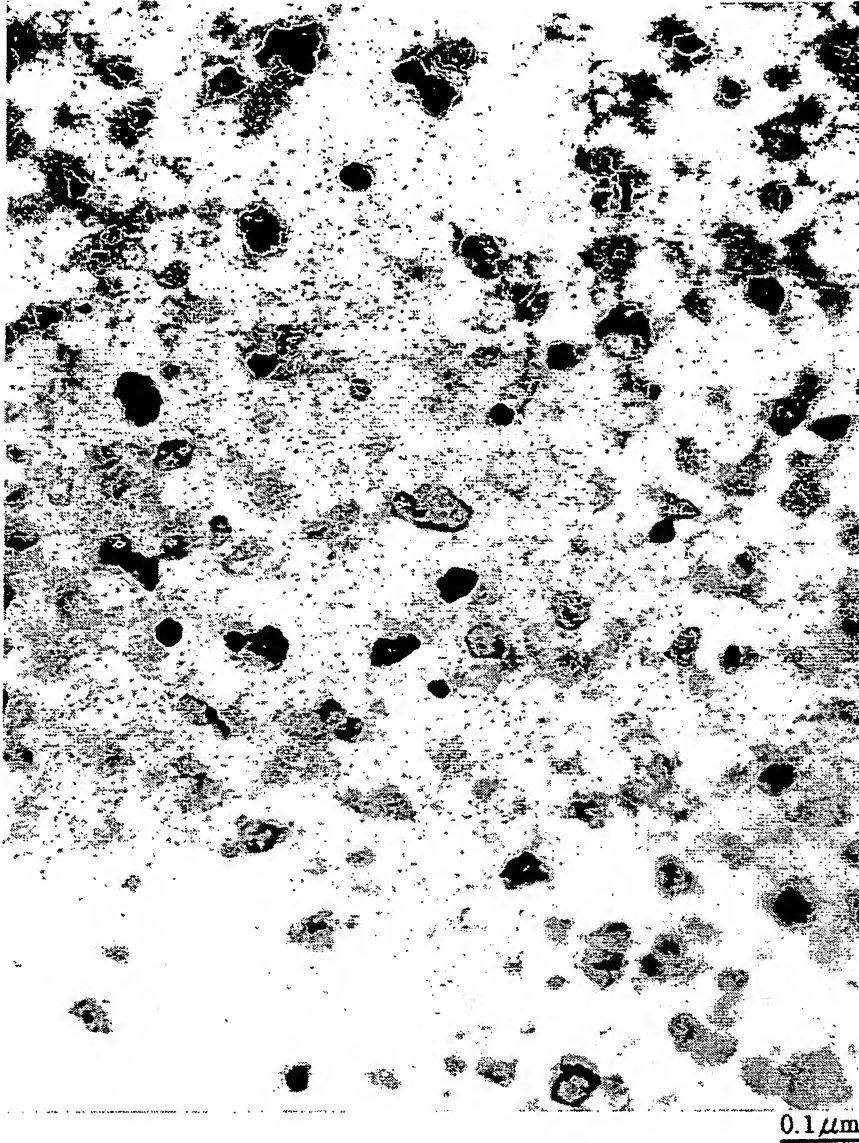
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

次世代 L S I 用リソグラフィー技術に対応し得る、極低膨張特性と超平滑表面を兼ね備えた極低膨張ガラスセラミックス、それを用いたマスク、光学系反射ミラー、ウエハーステージ、レチクルステージ等の半導体製造装置構成部材、あるいは各種精密品用部材を提供する。

【解決手段】

0℃～50℃の温度範囲において、平均線膨張係数が $0.0 \pm 0.2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以内ならびに $\Delta L / L$ の最大値－最小値が 10×10^{-7} 以内の範囲であり、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 を含有し、その合計量が質量百分率で86.0～89.0%であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 7 8 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 2 8 7 8 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 0 号

氏 名

株式会社オハラ